

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-43726

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 0	9225-2K		
C 0 8 L 83/10	L R R			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-100119

(22) 出願日 平成6年(1994)5月13日

(31) 優先権主張番号 特願平5-127276

(32) 優先日 平5(1993)5月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000113137

ヘキストジャパン株式会社

東京都港区赤坂8丁目10番16号

(72) 発明者 原田 隆正

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストジ

ャパン株式会社先端材料技術研究所内

(72) 発明者 野沢 文恵

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストジ

ャパン株式会社先端材料技術研究所内

(72) 発明者 生方 雅美

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストジ

ャパン株式会社先端材料技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ガラス基板との接着性に優れ、且つラビング方法や乾燥温度等の条件による依存性が少なく安定した液晶配向傾斜角を発現させる液晶配向膜を備えた液晶表示素子を提供する。

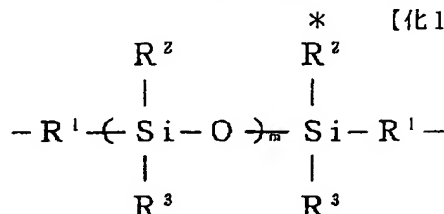
【構成】 配向膜材料として、(1) シロキサン化合物を構成成分として含有する、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリ尿素からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマー

(A) ; (2) シロキサン化合物と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリ尿素からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマーとの混合物 (B) ; (3) (A) と (B) との混合物 ; または (4) (A) と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ尿素、ポリアミドおよびセルロース類からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマー (D) との混合物を使用する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】内面に透明電極及び配向膜が順次形成された一対の基板間に液晶層が挟持されている液晶表示素子であって、前記基板間の少なくとも一方の対向面上の配向膜材料として、



(式中、 $\text{R}^1$ は2価の炭化水素基であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は1価の炭化水素基であり、 $m$ は1～4の整数である)で示されるシロキサン成分を含有するポリイミドを除く];

(2) シロキサン化合物と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリ尿素からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマーとの混合物(B);

(3) ポリマー(A)と混合物(B)との混合物; または

(4) ポリマー(A)と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ尿素、ポリアミドおよびセルロース類からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマー(D)との混合物を使用することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項2】前記配向膜材料が、ミクロ相分離構造をとることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子。

【請求項3】前記配向膜材料が、ガラス転移点 $T_g$ を2つ以上有することを特徴とする、請求項1または2に記載の液晶表示素子。

【請求項4】前記ポリマー(A)がブロック共重合体である、請求項1、2または3に記載の液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ある特定の高分子化合物をその配向膜として用いた高度な液晶配向能力を有する液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、外の電界によってその光学的特性が変化する液晶材料を含む電気光学的デバイスである。たとえばTN(ツイストネマチック)型液晶表示素子においては、固体基板の表面において液晶分子が表面に対して一定の配向状態をとるように基板表面に液晶配向膜を設け、その表面をラビング等の処理をすることが行なわれている。すなわち、液晶配向膜は、ガラス板等の固体基板上にポリイミド、ポリアミド等の耐熱性高分子の薄膜を、スピンコート、印刷法、ディッピング

2

\* (1) シロキサン化合物を構成成分として含有する、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリ尿素からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマー(A) [ただし、式: 【化1】

グ法等で作成し、乾燥又は硬化させた後、布等で一方にラビングする事で得られ、該液晶配向膜により液晶分子を一方に配列させ、同時に基板表面に対して通常2～4°程度の液晶配向傾斜角(ブレチルト角)を生じさせている。

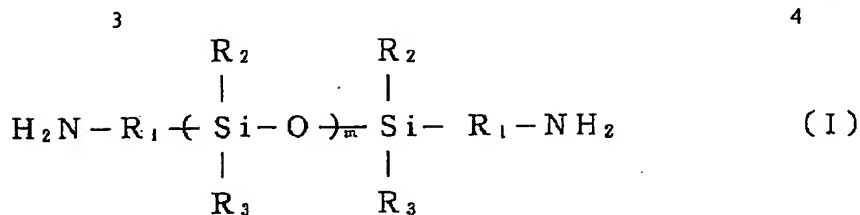
【0003】さらに、大型ディスプレイ用として、表示内容に優れた超ねじれ複折効果(T. J. Scheffer and J. Nehring Appl. Phys. Lett. 45(10), 1021(1984))表示素子(STN)が開発されている。超ねじれ複折効果はネマチック液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものをを用いる。これは液晶表示素子内で液晶分子がTN型の90度前後に比べて180度～270度ツイストしておりこのツイスト角が大きいほど視角依存性をよくする。このツイスト角を大きくするために液晶配向傾斜角が大きいことが必要とされている。具体的には240度～270度のツイスト角を得るためには、液晶配向傾斜角は5度以上必要である。

【0004】従来、液晶分子の配向傾斜角(ブレチルト角)を高める手段として、酸化ケイ素等の斜方蒸着膜を形成する方法、長鎖を持つポリイミド等の膜(特開平1-177514号公報、特開昭62-297819号公報)を形成し、その膜をラビング処理する方法が知られている。しかしながら、酸化ケイ素等の斜方蒸着は、真空系で行われるため量産コストが高くなるとともに、バッチ処理なので量産性が悪いという問題がある。

【0005】また、前記長鎖ポリイミド等の膜では、ラビング処理方法や乾燥温度等によってブレチルト角が変わってしまい、安定してブレチルト角を発現させることが技術的に困難であった。さらにガラス基板との接着性が悪いためにラビング処理の際に塗膜に部分的に膜はがれが生じ、そのためにドメインが発生する等の配向不良がおこる欠点があった。

【0006】ポリイミド、ポリアミドを合成する際に用いられるジアミン成分として下記一般式(I)

【化2】

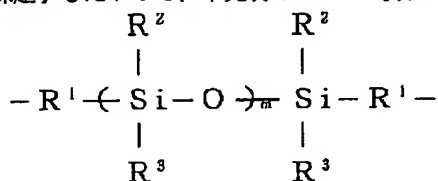


(式中、 $\text{R}_1$ は2価の炭化水素基であり、 $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は1価の炭化水素基であり、 $m$ は1~4の整数である)で示されるジアミノシロキサンを用いることによってガラス基板との接着性を改善する方法がある(特開昭57-135919号公報および特開昭58-72924号公報)。しかしながら、これらの方法では、高ブレチルト角が発現できていない。

【0007】さらに、特開昭64-62616号公報において、シロキサン成分を含有するポリアミドが、ラビング処理方法や乾燥温度による依存性が少なく安定して1.5度未満のブレチルト角を発現できると報告している。しかし、STNや広い視野角が要求されているTF-T-LCDでは高いブレチルト角が必要とされており、1.5度未満のブレチルト角では実用的でない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の\*



(式中、 $\text{R}^1$ は2価の炭化水素基であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は1価の炭化水素基であり、 $m$ は1~4の整数である)で示されるシロキサン成分を含有するポリイミドを除く];

(2) シロキサン化合物と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリ尿素からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマーとの混合物(B);

(3) ポリマー(A)と混合物(B)との混合物;または

(4) ポリマー(A)と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ尿素、ポリアミドおよびセルロース類からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマー(D)との混合物を使用することを特徴とする液晶表示素子を提供するものである。

【0010】本発明の配向膜材料は、ミクロ相分離構造をとることが好ましい。

【0011】また、本発明の配向膜材料は、ガラス転移点 $T_g$ を2つ以上有することが好ましい。

【0012】さらに、本発明において、前記ポリマー(A)は、ブロック共重合体であることが好ましい。

【0013】本発明は、配向膜中にシロキサン成分を導

\* 目的は、上記の問題点を解決し、ガラス基板との接着性に優れ、液晶配向傾斜角(ブレチルト角)が大きく、且つラビング方法や乾燥温度等の条件による依存性が少なく安定したブレチルト角を有し、かつ広い視野角を有する液晶表示素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、内面に透明電極及び配向膜が順次形成された一対の基板間に液晶層を挟持されている液晶表示素子であって、前記基板間の少なくとも一方の対向面上の配向膜材料として、

(1) シロキサン化合物を構成成分として含有する、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリ尿素からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマー(A)【ただし、式:

【化3】

入する事によって、ガラス基板に対する密着性を向上させる事が出来る。また、本発明の配向膜は、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリ尿素からなる群より選ばれる少なくとも1種類のポリマー(以下、ポリマー(C)と呼ぶ)に、その構成成分としてシロキサン化合物を含有させるか、またはポリマー(C)とシロキサン化合物を混合するか、またはその両方によってブレチルト角を発現する。それは、配向膜の表面にポリマー(C)とシロキサン成分からなるミクロ相分離構造が生じ、この表面構造がその表面に接する液晶分子の配向に影響を及ぼすためと考えられる。

【0014】本発明においては、乾燥温度、ラビング強度等の条件によらずほぼ一定のブレチルト角が得られる。さらに本発明によれば、広い視野角が得られる。

【0015】また、本発明において、配向膜材料として、ポリマー(A)と、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ尿素、ポリアミドおよびセルロース類からなる群より選ばれる少なくとも一種類のポリマー(D)との混合物を用いることにより、より広い視野角が得られることがわかった。

【0016】さらに、本発明において、配向膜材料がミクロ相分離構造をとると、より高いブレチルト角が得ら

れ、広い視野角が得られることがわかった。

【0017】また、本発明において、配向膜材料がTgを2つ以上有すると、より高いプレチルト角が安定して得られることがわかった。

【0018】本発明におけるポリウレタンは、ジイソシアネートとジオールとの重付加反応等によって合成される。ジイソシアネートとしては、例えばエチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラエチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。ジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、p-キシリレングリコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2-(4, 4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]サルホン、1, 3-ビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-4-ピペリジル]プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエタン、メチルヒドロキノン、メチルレゾルシノール、3, 4'-ジヒドロキシベンズアニリド、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 4'-

ジヒドロキシベンズアニリド、1, 1-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)シクロヘキサン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルジフルオロメタン、2, 2-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。なお、ジイソシアネート及びジオール成分には、2種類以上のものを用いてもよい。

【0019】本発明におけるポリエステルは、ジオールとジカルボン酸あるいはジカルボン酸の二塩化物と反応させて合成する方法や、エステル交換反応によって合成する方法等いくつかの方法がある。ジオールとジカルボン酸との縮合反応によって合成する場合、ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、ジフェニル酢酸、ジフェニルエーテル-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-m, m'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-p, p'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルブタン-p, p'-ジカルボン酸、ナフタリン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタリン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタリン-2, 6-ジカルボン酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸等がある。また、ジカルボン酸二塩化物としては、上記カルボン酸の二塩化物が挙げられる。ジオールとしては、前述のポリウレタンの合成に使われるジオールと同様のものを使うことができる。なお、ジオール、ジカルボン酸及びジカルボン酸の二塩化物は、2種類以上のものを用いてもよい。

【0020】本発明におけるポリイミドは、通常ジアミンとテトラカルボン酸二無水物あるいはテトラカルボン酸二チオ無水物との反応、または、ジアミンのシリル化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応等によって合成される。

【0021】ジアミンとしては例えば、1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパングジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4'-ジアミノシクロヘキセン、イソホロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0, 2, 7]-ウンデシレンジメチルジアミンなどの脂肪族または脂肪族環状ジアミンが挙げられる。芳香族ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 5-ジアミノナフタリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、m-トルエンジアミン、p-トルエン

ジアミン、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 4'-ジアミノナフタリン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニル、ベンチジン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-N-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-N-フェニルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 1'-ジアミノジフェニルエタン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-(3, 4'-ジアミノジフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(3, 4'-ジアミノジフェニル)シクロペンタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、2, 2-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノベンズアニリド、2, 5, 2', 5'-テトラメチル-3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ジクロロ-3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジクロロ-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジブプロモ-3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジフルオロ-3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-プロビル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-イソプロビル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、

2, 2-ビス[3, 5-ジブプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-ブプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-プロビル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-イソプロビル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジブプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)-5-メチルフェニル]エタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-ブプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-エチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-プロビル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-イソプロビル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-sec-ブチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-エトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジクロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジブプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメトキシ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロメトキシ-4-(4-アミノ

フェノキシ) -5-メチルフェニル] メタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサクロロ-2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、3, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサクロロ-2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、3, 3-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサクロロ-2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、3, 3-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタン、1, 1-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] シクロペンタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、4, 4'-カルボニルビス(p-フェニレンオキシ) ジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) ビフェニル等がある。ジアミンのシリル化合物は、上記と同様のジアミンをシリル化することによって得ることができる。

【0022】テトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6,

7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ビスカルボキシフェニル) プロパン二無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルスルホン二無水物、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-シクロヘキセンジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪酸および脂環式テトラカルボン酸二無水物：ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニル-ビス-(トリフェニルフタル酸) 二無水物、m-フェニレン-ビス-(トリフェニルフタル酸) 二無水物、ビス-(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス-(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物等が用いられる。

【0023】テトラカルボン酸二チオ無水物は、上記と同様のテトラカルボン酸無水物と硫化ナトリウム五水和物との反応等によって得ることができる。

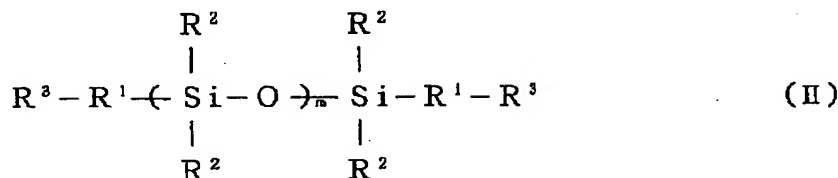
【0024】なお、ジアミン、ジアミンのシリル化合物、テトラカルボン酸二無水物及びテトラカルボン酸二チオ無水物は、2種類以上のものを用いてもよい。

【0025】本発明におけるポリカーボネートは、ジオールとホスゲンとの反応、またはジオールと単官能性アリアル、アルキルヒドロキシ化合物の炭酸エステルある

11

いはビスクロル炭酸エステルとのエステル交換反応等によって合成することができる。ジオールとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-1, 1-エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-1, 1-ブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-1, 1-イソブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-1, 1-シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシスルホン等が挙げられる。単官能性アルコール、アルキルヒドロキシ化合物の炭酸エステル及びビスクロル炭酸エステルは、特に限定される物ではない。なお、ジオールは、2種類以上のものを用いても良い。

【0026】本発明におけるポリ尿素は、ジアミンとジイソシアネートとの反応等で合成される。ジアミンとしては、前述のポリイミドの合成に用いられるジアミンと同様のものを使うことができる。また、ジイソシアネートには、前述のポリウレタンの合成に用いられるジイソシアネートと同様のものを用いる事が出来る。なお、ジアミン及びジイソシアネートは、2種類以上のものを用いてもよい。



ここで、mは、1以上の整数である。

【0031】R<sup>1</sup>は、二価の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は、一価の直鎖または分枝鎖の炭素数1から5の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、または芳香族炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は、-NH<sub>2</sub>、-OH、-COOHまたは-NHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。

【0032】R<sup>1</sup>に用いられる炭化水素基としては、例えば、-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-等の直鎖状アルケニル基や分枝状アルケニル基等が挙げられる。

【0033】R<sup>2</sup>に用いられる脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。また、これら芳香環を

12

\*【0027】本発明におけるポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸またはその二塩化物との重縮合反応等によって合成される。ジアミンとしては、前述のポリイミドの合成に用いられるジアミンと同様のものを使うことができる。また、ジカルボン酸としては、前述のポリエステル合成に用いられるジカルボン酸と同様のものを使うことができる。なお、ジアミンおよびジカルボン酸は、2種類以上のものを用いてもよい。

【0028】本発明におけるセルロースとしては、セルロースエーテル、セルロースヒドロキシペプチド、セルロースアセテートフタレート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロース、セルロースアセテートヒドロゲンフタレート、セルロースプロピオネート、セルロースフォスフェート、ヒドロキシエチルセルロース、ジエチルアミノエチルセルロース、p-アミノベンジルセルロース、ポリエチレンイミンセルロース、トリエチルアミノエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等が挙げられる。

【0029】本発明におけるシロキサン化合物としては、下記一般式(II)で表される、末端に反応性基を有する変性シロキサン化合物等を用いる事ができる。

【0030】

【化4】

ハロゲン、ニトロ基、アルキル基等で置換されたものも挙げられる。R<sup>2</sup>は、すべて同じでも異なってもよい。好ましくはR<sup>2</sup>はメチル基である。

【0034】mは1以上の整数であり、mは5以上が好ましい。ポリシロキサンの重合度が高すぎると配向膜材料の強度が低下するため、mは100以下が好ましい。

【0035】本発明の配向膜材料(1)において、シロキサン化合物を構成成分として含有するポリマー(A)は、合成時のシロキサン化合物の仕込量を変える事により、組成中のシロキサン含有量を変化させる事ができる。さらに、組成中のシロキサン含有量を変化させる事によって、ブレチルト角を変化させる事ができる。組成中のシロキサン含有量は、0.1重量%~80重量%であり、好ましくは1重量%~50重量%である。また、本発明の配向膜材料の固有粘度(η<sub>inh</sub>)は、通常0.05dl/g~10dl/g(30℃下、0.5g/dlジメチルアセトアミド溶液)であり、好ましくは0.05dl/g~5dl/gである。

【0036】本発明の配向膜材料(2)において、混合

物(B)中のシロキサン化合物の含有量は0.1~80重量%、好ましくは1~50重量%である。

【0037】本発明の配向膜材料(3)、すなわちポリマー(A)と混合物(B)との混合物を用いる場合、シロキサン含有量は、全体の0.1~80重量%、好ましくは重量1~50%である。

【0038】本発明の配向膜材料(4)において、シロキサン含有量は、全体の0.1~80重量%、好ましくは1~50重量%である。

【0039】本発明の液晶配向膜を用いる液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

【0040】まず、基板上にパターン状の透明導電膜を設け、この基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向膜材料を含む溶液をロールコーター法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、通常、80~350℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。この塗膜の膜厚は通常、5nm~1000nmである。

【0041】本発明の液晶配向膜材料を溶解するために用いられる有機溶媒としては、溶解できれば特に制限はなく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒、m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。

【0042】またその他の一般的有機溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール

ルなどを混合することができる。

【0043】基板上に形成された塗膜は、ナイロンなどの合成繊維からなる布を巻きつけたロールでのラビングにより液晶配向処理が施され、液晶配向膜とされる。

【0044】上記基板としては、フロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。

【0045】液晶配向膜を形成した基板は、その2枚を液晶配向膜面をラビング方向が直交または逆平行となるように対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填口を封止して液晶セルとし、その両面に偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように貼り合わせることで液晶表示素子とされる。

【0046】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。実施例を説明するに当たって、まず本発明の配向膜材料の合成例を示す。

【0047】本発明の配向膜材料は、例えば、特開平1-123815号公報、Polym., Plast., Technol., Eng., 28(2), 109(1989), 及び旭硝子財団研究報告, 59(1991)に報告されているような方法等によって、合成する事ができる。以下に合成例を示すが、本発明はこれらの合成例によって何ら制限されるものではない。

【0048】(合成例1)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越化学(株)、 $M_n=1652$ 、以下、PDMS-ジアミン1と呼ぶ)を用いた。まず、PDMS-ジアミン1を、クロロトリメチルシランとトリエチルアミンの存在下でトルエン中で加熱還流下反応させる事により、末端をトリメチルシリル化した(以下、シリル化PDMS-1と呼ぶ)。同様に、4, 4'-ジアミノフェニルエーテルのアミノ基をシリル化した。シリル化PDMS-1 1.80gとシリル化した4, 4'-ジアミノフェニルエーテル10.32gを、フラスコ中ジエチレングリコールジメチルエーテル150mlに窒素雰囲気下、攪拌し溶解させた。次に、無水ピロメリット酸6.76gを加え、30℃で3.5時間重合させた。反応溶液を過剰のメタノール中に注ぎ反応生成物を沈澱させた後、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリアミド酸トリメチルシリルエステル系ブロック共重合体(以下、重合体1と呼ぶ)を得た。

【0049】(合成例2)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越化学(株)、 $M_n=824$ 、以下、PDM



15

S-ジアミン2と呼ぶ)を用いた。また、ポリイミド成分として、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物を用いた。合成例1と同様にして、シリル化したPDMS-ジアミン2 4.92g、シリル化した4, 4'-ジアミノジフェニルメタン13.68g、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物13.23gを反応させ、ポリシロキサン-ポリイミド酸トリメチルシリルエステル系ブロック共重合体(以下、重合体2と呼ぶ)を得た。

【0050】(合成例3)シロキサン化合物として、PDMS-ジアミン1を用いた。まず、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を硫化ナトリウム五水和物と反応させ、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二チオ無水物を得た。PDMS-ジアミン1 3.30g、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル7.2g、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二チオ無水物13.45gを、フラスコ中ピリジン220mlに窒素雰囲気下で攪拌、溶解し、100℃、6.5時間重合させた。反応溶液を過剰のメタノールに注ぎ反応生成物を沈澱させた後、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリイミド系ブロック共重合体(以下、重合体3と呼ぶ)を得た。

【0051】(合成例4)PDMS-ジアミン1 1.65g、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4'-ジイソプロピルベンゼン10.34g、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二チオ無水物10.97gを、合成例3と同様に反応させポリシロキサン-ポリイミド系ブロック共重合体(以下、重合体4と呼ぶ)を得た。

【0052】(合成例5)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越化学(株)、Mn=2900、以下、PDMS-ジアミン3と呼ぶ)を用いた。イソフタル酸7.91gとリチウムクロライド0.254gと1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン(DMI)40mlをフラスコ中に取り、窒素雰囲気下200℃に攪拌、加熱した。これに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.51gのDMI40ml溶液を攪拌しながら滴下し、十数分後、速やかに反応溶液を室温に戻した。さらに、PDMS-ジアミン36.48gの1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン40ml溶液を滴下し、室温下、3時間、攪拌反応させた。反応溶液を過剰のメタノールに注ぎ反応生成物を沈澱させ、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリ尿素系ブロック共重合体(以下、重合体5と呼ぶ)を得た。

【0053】(合成例6)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越化学(株)、Mn=3900、以下、PDMS-ジアミン4と呼ぶ)を用いた。4, 4'-ジアミ

16

ノジフェニルメタン11.88gとPDMS-ジアミン4 3.90gとアニソール100mlをフラスコに取り、この溶液に2, 4-トリレンジイソシアネート10.61gを加え、窒素気流下80℃で7時間反応させた。反応溶液を過剰のメタノールに注ぎ反応生成物を沈澱させ、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリ尿素系ブロック共重合体(以下、重合体6と呼ぶ)を得た。

【0054】(合成例7)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-ヒドロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン(株)、Mn=1700、以下、ジヒドロキシ-PDMS1と呼ぶ)を用いた。ジヒドロキシ-PDMS1 2.07gと2, 4-トリレンジイソシアネート8.70gとTHF/DMAc(3:1)混合溶媒100mlをフラスコに取り、1wt%のオクチル酸スズとトリエチルアミンを加え、50℃で1時間反応させた。この反応液に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン11.14gを加え、さらに7時間反応させた。反応溶液を減圧蒸留し濃縮した後、過剰のメタノールに注ぎ反応生成物を沈澱させ、メタノールで洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリウレタン系ブロック共重合体(以下、重合体7と呼ぶ)を得た。

【0055】(合成例8)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-ヒドロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン(株)、Mn=2700、以下、ジヒドロキシ-PDMS2と呼ぶ)を用いた。ジヒドロキシ-PDMS2 2.97gと4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート25.03g及び3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル19.80gを用い、合成例7と同様にしてポリシロキサン-ポリウレタン系ブロック共重合体(以下、重合体8と呼ぶ)を得た。

【0056】(合成例9)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-ヒドロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン(株)、Mn=2200、以下、ジヒドロキシ-PDMS3と呼ぶ)を用いた。ジヒドロキシ-PDMS3 5.28gと4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン11.91g、及びテトラクロロエタン(TCE)とピリジン混合溶媒350mlをフラスコに取り、攪拌し溶解させた。これに、テレフタル酸二塩化物10.15gのTCE 150ml溶液を滴下し、窒素雰囲気下、室温で9時間反応させた。反応溶液にアセトンを加え反応生成物を沈澱させた後、アセトン及び純水で洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリエステル系ブロック共重合体(以下、重合体9と呼ぶ)を得た。

【0057】(合成例10)シロキサン化合物として、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-ヒドロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン(株)、Mn=1800、

10

20

30

40

50

以下、ジヒドロキシ-PDMS 4 と呼ぶ)を用いた。ジヒドロキシ-PDMS 4 2.20g、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル9.76g及びイソフタル酸二塩化物10.15gを用い、合成例9と同様にしてポリシロキサン-ポリエステル系ブロック共重合体(以下、重合体10と呼ぶ)を得た。

【0058】(合成例11)ジヒドロキシ-PDMS 4 2.0gとヒドロキノン5.33g及びTCEとピリジンの混合溶媒350mlをフラスコに取り、攪拌し溶解させた。これに、2,2-ビス(p-クロロフォルミルオキシフェニル)プロパン17.66gのTCE150ml溶液を滴下し、触媒としてトリエチルアミンを加え窒素雰囲気下、室温で8時間反応させた。反応溶液にアセトンを加え反応生成物を沈澱させた後、アセトン及び純水で洗浄し、減圧下、40℃で20時間乾燥しポリシロキサン-ポリカーボネート系ブロック共重合体(以下、重合体11と呼ぶ)を得た。

【0059】(合成例12)1,3-ビス(ヒドロキシプロピル)テトラメチルジシロキサン1.13g、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン9.11g、テレフタル酸二塩化物10.15gを用い、合成例9と同様にして共重合体(以下、重合体12と呼ぶ)を得た。

【0060】(合成例13)1,3-ビス(アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン3.11g、2,2-(4,4'-ジアミノジフェニル)プロパン8.48g、2,4-トリレンジイソシアネート8.70gを用い、合成例6と同様にして共重合体(以下、重合体13と呼ぶ)を得た。

【0061】(実施例1)合成例1で得られた重合体1を、ジメチルアセトアミドに4重量%で溶解し溶液を得た。この溶液の粘性は、11cP(25℃)であった。この溶液を、透明電極付きガラス基板にスピナーを用いて塗布し、300℃で1時間加熱しポリシロキサン-ポリイミド系ブロック共重合体の塗膜を得た。得られた塗膜の膜厚は、約50nmであった。この塗膜の膜厚は、ポリマー溶液の濃度あるいはスピナーの回転数を変えることによって変化させる事ができる。得られた塗膜のガラス基板との接着性を、クロスカット法、すなわちクロスカットした塗膜100カット中の剥離数を測定することによって試験した。また、この塗膜をナイロン布で一方方向にラビングした後、20μmのスペーサーを挟みそれぞれのラビング方向が逆方向になるように2枚の基板を重ね合わせシールし、これにネマチック液晶(メルク社製、ZLI 1565)を注入し液晶セルを作製した。この液晶セルのプレチルト角を測定した。

【0062】また、5μmのスペーサーを挟んでラビング方向が上下基板で90度ずれるように組み立て、これにネマチック液晶(チッソ社製 LGT5047LC)を注入し、視野角を測定した。測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高

コントラストな画像が得られた。

【0063】(実施例2)合成例2で得られた重合体2を、ジメチルアセトアミドに6重量%で溶解し溶液を得た。この溶液の粘性は、8cP(25℃)であった。この溶液を、実施例1と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0064】(実施例3)合成例3で得られた重合体3を、N-メチル-2-ピロリドンに4重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、10cP(25℃)であった。この溶液を透明電極付きガラス基板にスピナーを用いて塗布し、180℃で1時間乾燥した。得られた塗膜を、実施例2と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0065】(実施例4)合成例4で得られた重合体4を、γ-ブチロラクトンに3重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、13cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0066】(実施例5)合成例5で得られた重合体5を、N-メチル-2-ピロリドンに5重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、8cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0067】(実施例6)合成例6で得られた重合体6を、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとの混合溶媒に3重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、9cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0068】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0069】(実施例7)合成例7で得られた重合体7を、γ-ブチロラクトンに4重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、11cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0070】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0071】(実施例8)合成例8で得られた重合体8を、N-メチル-2-ピロリドンに3重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、14cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0072】(実施例9)合成例9で得られた重合体9を、N-メチル-2-ピロリドンに4重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、10cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0073】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0074】(実施例10) 合成例10で得られた重合体10を、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンとの混合溶媒に4重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、11cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0075】(実施例11) 合成例11で得られた重合体11を、N-メチル-2-ピロリドンに4重量%で溶解し溶液を得た。得られた溶液の粘性は、12cP(25℃)であった。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0076】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0077】(実施例12) 実施例3において、塗膜の乾燥温度を変えて同様に液晶セルを作製し、同様に液晶のプレチルト角の評価を行った。乾燥温度は、250℃で行った。乾燥温度を変化させても、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られず再現性が良い事がわかった。

【0078】(実施例13) 実施例4において、塗膜をラビングするときのナイロン布の押し込み量を変えて同様に液晶セルを作製し、同様に液晶のプレチルト角の評価を行った。ナイロン布の押し込み量は、それぞれ別々に0.1mm、0.2mm、0.4mmで行った。押し込み量を変化させても、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られなかった。

【0079】(実施例14) 実施例1において、実施例13と同様に塗膜をラビングするときのナイロン布の押し込み量を変えて液晶のプレチルト角の評価を行った。押し込み量を変化させても、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られなかった。

【0080】(実施例15) 実施例10において、実施例13と同様に塗膜をラビングするときのナイロン布の押し込み量を変えて液晶のプレチルト角の評価を行ったが、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られなかった。

【0081】(実施例16) 実施例10において、実施例12と同様に塗膜の乾燥温度を変えて液晶のプレチルト角の評価を行った。乾燥温度を変化させても、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られなかった。

【0082】(実施例17) 実施例7において、実施例13と同様に塗膜をラビングするときのナイロン布の押し込み量を変えて液晶のプレチルト角の評価を行ったが、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られなかった。

【0083】(実施例18) 実施例6において、実施例

12と同様に塗膜の乾燥温度を変えて液晶のプレチルト角の評価を行った。乾燥温度を変化させても、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られなかった。

【0084】(実施例19) 実施例11において、実施例13と同様に塗膜をラビングするときのナイロン布の押し込み量を変えて液晶のプレチルト角の評価を行ったが、液晶配向性及びプレチルト角に大きな変化は観られなかった。

【0085】(実施例20) 合成例12で得られた重合体12を、N-メチル-2-ピロリドンに3重量%で溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0086】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0087】(実施例21) 合成例13で得られた重合体13を、ジメチルアセトアミドに3重量%で溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0088】(実施例22) 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと2, 4-トリレンジイソシアネートとを通常の方法で反応させ、ポリウレタン(以下、ポリウレタン1と呼ぶ)を合成した。ポリウレタン1とジメチルポリシロキサン(9:1重量%比)を3重量%でジメチルアセトアミドに溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0089】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0090】(実施例23) 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとテレフタル酸二塩化物とを通常の方法で反応させ、ポリエステル(以下、ポリエステル1と呼ぶ)を合成した。ポリエステル1とジメチルポリシロキサン(97:3重量%比)を4重量%でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0091】(実施例24) 合成例3で得られた重合体3と実施例23で得られたポリマー混合物との混合物(7:3重量比)を4重量%でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0092】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に40度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0093】(実施例25) 合成例5で得られた重合体5と実施例22で得られたポリマー混合物との混合物(4:1重量比)を4重量%でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

10

20

30

40

50

21

【0094】（実施例26）合成例1で得られた重合体1と、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）ヘサフルオロプロパンと4, 4'-（ヘサフルオロイソプロピリデン）ジフェニル酸無水物との共重合体樹脂（ポリイミド）との混合物（4：1重量比）を3重量%でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0095】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に45度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0096】（実施例27）合成例2で得られた重合体2とポリアミドPOLIX-003（ヘキスト社製）との混合物（7：3重量比）を3重量%でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0097】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に45度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0098】（実施例28）合成例9で得られた重合体9とポリアミドSIXEF70/30（ヘキストセラニーズ社製）との混合物（7：3重量比）を3重量%でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し溶液を得た。この溶\*

22

\*液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。

【0099】実施例1と同様にして視野角を測定した結果、正面から上下左右方向に45度傾いた位置からでも反転せず、高コントラストな画像が得られた。

【0100】（比較例1）3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とを通常の方法で反応させ、ポリアミド酸を合成した。ポリアミド酸溶液を、透明電極付き基板に実施例1と同様にして塗布後、300℃で1時間乾燥し、合成例3においてポリシロキサン成分を含まないポリイミド膜を得た。このポリイミド膜を、実施例1と同様にして評価した。

【0101】（比較例2）ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン（株）社製）をジメチルアセトアミドに溶解し溶液を得た。この溶液を、実施例3と同様にして液晶セルを作製し、同様に評価した。液晶配向は、垂直配向となってしまう、所望のプレチルト角を得ることはできなかった。

【0102】実施例1～実施例23および比較例1～2までの評価結果を、以下の表1～3に示す。

【0103】

【表1】

表1

	ポリマー中のPDMS含量 (%)	接着性試験	プレチルト角 (°)
実施例1	12	0/100	8
2	20	0/100	11
3	15	0/100	9
4	7	0/100	6
5	30	0/100	14
6	18	0/100	11
7	9	0/100	7
8	7	0/100	6
9	20	0/100	12
10	11	0/100	7
11	13	0/100	8
20	6	0/100	4
21	19	0/100	10
22	10	0/100	7
23	3	0/100	3
24	14	0/100	7
25	24	0/100	12
26	10	0/100	6
27	14	0/100	5
28	14	0/100	6
比較例1	—	33/100	0
2	—	0/100	—

【表2】

表2

乾燥温度 (°C)	プレチルト角 (°)
-----------	------------

23		
実施例12	180	9.3
	250	9.1
16	180	6.9
	250	7.2
18	180	8.4
	250	8.2

24

【表3】

表3		
	押し込み量 (mm)	ブレチルト角 (°)
実施例13	0.1	6.3
	0.2	6.2
	0.4	6.5
14	0.1	7.9
	0.2	8.1
	0.4	8.3
15	0.1	7.3
	0.2	6.9
	0.4	6.9
17	0.1	6.8
	0.2	6.9
	0.4	7.0
19	0.1	8.5
	0.2	8.3
	0.4	8.2

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 晴彦  
 埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストジ  
 ャパン株式会社先端材料技術研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**